

La raffineria ENI di Livorno



La storia

La raffineria di Livorno fu costruita nell'anno 1936 nell'area detta dello "Stagno" e cominciò la sua attività nel 1938 con l'istituzione dell' Azienda Nazionale Idrogenazione Combustibili (Anic) , aveva una capacità di lavorazione di 360.000 t/anno di greggio.

Dopo il bombardamento della Seconda Guerra Mondiale, che distrusse completamente l'impianto, la raffineria tornò operativa grazie all'accordo siglato nel 1950, tra Anic e la compagnia statunitense Standard Oil, le quali diedero vita alla Stanic. Nel 1954 la Raffineria di Livorno con la ricostruzione degli impianti raggiunge una capacità di lavorazione di 1,6 milioni di tonnellate all'anno di greggio, finalizzata alla produzione di carburanti e lubrificanti.

L'aumento della richiesta commerciale di prodotti petroliferi favorisce, negli anni '60-'70, una progressiva espansione strutturale della Raffineria che, nel 1971, raggiunge una capacità di lavorazione pari a 5,2 milioni di tonnellate di greggio all'anno.

Successivamente, a servizio della raffineria, nel vicino porto industriale, fu costruita la "Darsena Petroli" e accanto all'impianto principale per la raffinazione del petrolio furono realizzati gli impianti per la produzione di paraffine e lubrificanti.

Nel 1982 la quota azionaria e tutte le attività gestionali ed organizzative della ESSO vengono rilevate dall'AGIP Petroli, che contribuisce negli anni successivi alla realizzazione di programmi di adeguamento del ciclo produttivo alle esigenze del mercato.

Nel 1988 viene costituita la società AgipPlas destinata ad operare nel campo delle basi lubrificanti e paraffine.

Le unità produttive

Nel corso degli anni la Raffineria ha subito un processo continuo di ammodernamento tecnologico, con continui miglioramenti agli impianti di produzione, soprattutto dal punto di vista della garanzia delle condizioni di sicurezza e del rispetto per l'ambiente.

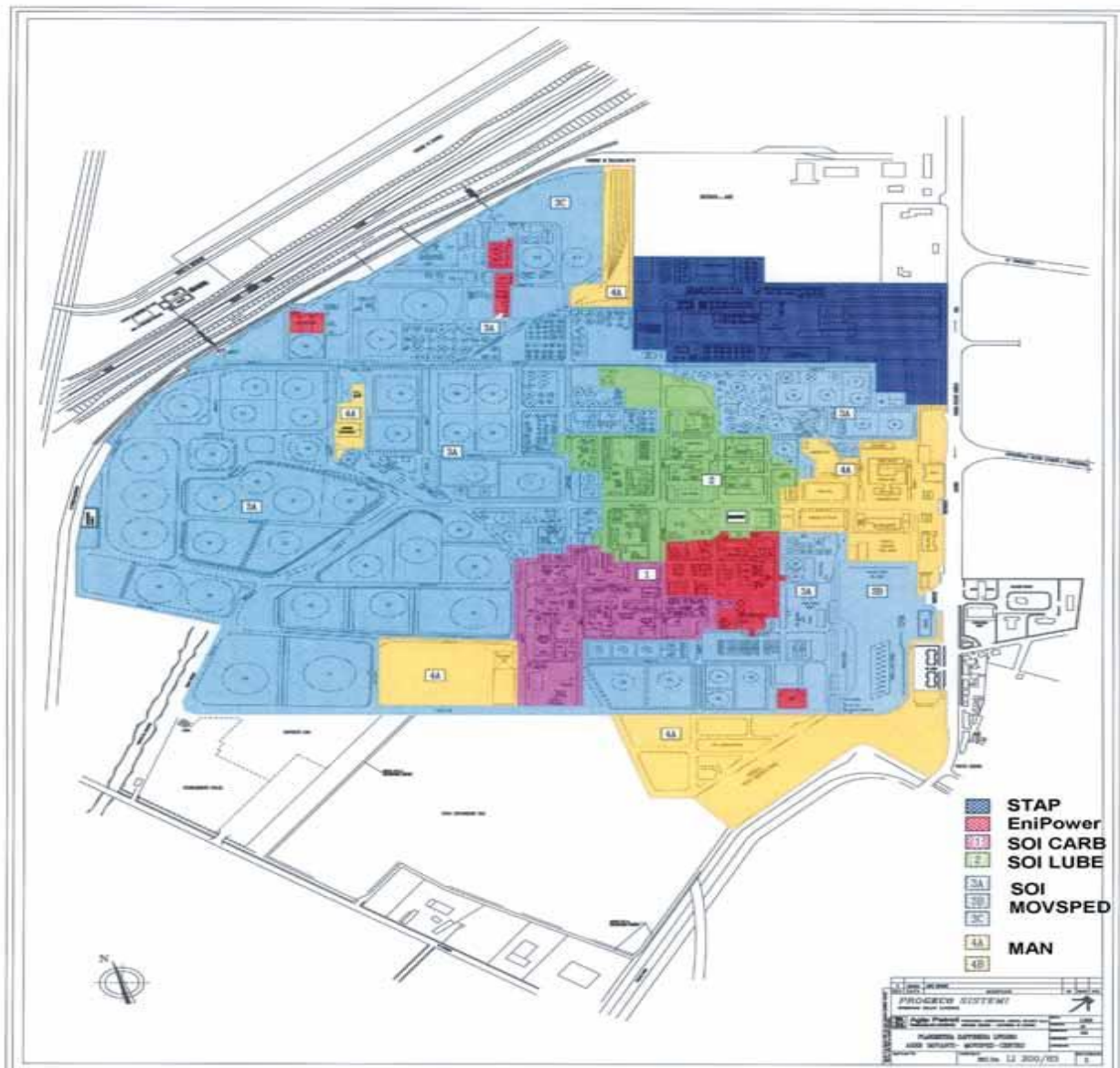
L'attuale ciclo produttivo e l'organizzazione della raffineria sono quindi la conseguenza di tali migliorie e ammodernamenti, oltre all'ampliamento con la sezione per la lavorazione degli oli lubrificanti.

Le "unità produttive" della Raffineria di Livorno sono le seguenti :

- **Area impianti Carburanti:** collocata nella parte sud della Raffineria, raggruppa gli impianti di produzione di GPL, benzina, cherosene e gasolio, oltre alle pensiline di carico dello zolfo liquido;
- **Area Servizi generali:** collocata nella parte periferica a nord della Raffineria, raggruppa gli impianti di trattamento dei reflui di Raffineria (TAE), e i serbatoi di accumulo delle acque fognarie. I servizi riguardano la produzione di aria e vapore per i consumi interni alla raffineria, e alla produzione di energia elettrica sia per i consumi della raffineria, sia per la fornitura della stessa all'ENEL, per quanto riguarda la quota in eccesso prodotta. Questa attività è gestita dalla Soc. ENIPOWER S.p.A.
- **Area impianti Lubrificanti:** collocata nella parte centrale della Raffineria, raggruppa gli impianti di produzione oli lubrificanti, paraffine e bitumi modificati, con le pensiline di carico dei bitumi modificati. Quest'area dell'impianto è costituita da una unità "sotto vuoto", dove si lavorano sia il residuo atmosferico proveniente dall'unità Topping (del Ciclo Carburanti) sia materia prima (greggio);
- **Area Serbatoi:** è sostanzialmente dislocata nella parte ovest e nord-ovest della Raffineria, raggruppa i serbatoi adibiti allo stoccaggio dei prodotti petroliferi finiti e dei semilavorati (greggio, benzine, petroli cherosene, gasoli, oli combustibili, lubrificanti, paraffine, petrolati, estratti aromatici, bitumi) e il Parco GPL;
- **Parco GPL:** collocato nell'area GPL nord (ex stabilimento GPL), è destinato al contenimento del gas di petrolio liquefatto in appositi contenitori, allo stoccaggio in appositi serbatoi tumulati, al ricevimento/spedizione tramite autobotte, ferro-cisterna e nave-cisterna tramite gasdotti collegati al terminale marino ed al deposito costiero Gas Livorno.
- **Area Movimentazione:** si trova nella parte sud est della Raffineria (in prossimità dell'ingresso principale) e raggruppa le pensiline di carico dei prodotti carburanti e dei bitumi stradali e le pensiline di carico ferrocisterne (FFCC), collocate invece nella parte nord del sito; inoltre, parte dei prodotti sono trasportati via mare, attraverso la Darsena Ugione e la Darsena Petroli (esterne al perimetro di Raffineria, ma comprese nel campo di applicazione dell'SGA), e via oleodotto (di proprietà e gestione PRAOIL, esterno al campo di applicazione dell'SGA);

Vi sono anche dei servizi ausiliari a protezione delle attrezzature del personale e dell'ambiente:

- **Servizio antincendio:** adeguatamente strutturato con apparecchiature e attrezzature impiantistiche dislocate in tutta l'area dello Stabilimento nel quale opera personale specializzato in turno continuo; tale personale, appositamente addestrato con esercitazione periodiche mensili, è sempre disponibile su chiamata via radio ed in grado di intervenire prontamente per controllare, combattere ed eliminare ogni eventuale situazione anomala che dovesse verificarsi.
- **Servizio sanitario:** costituito da un locale Infermeria per prestazioni di primo soccorso munito di ambulanza aziendale per l'eventuale trasporto di infortunati.



Planimetria della raffineria di Livorno

Il trattamento del petrolio: distillazione, cracking e reforming

Il processo per il trattamento del petrolio si può dividere in più fasi, che andiamo a descrivere.

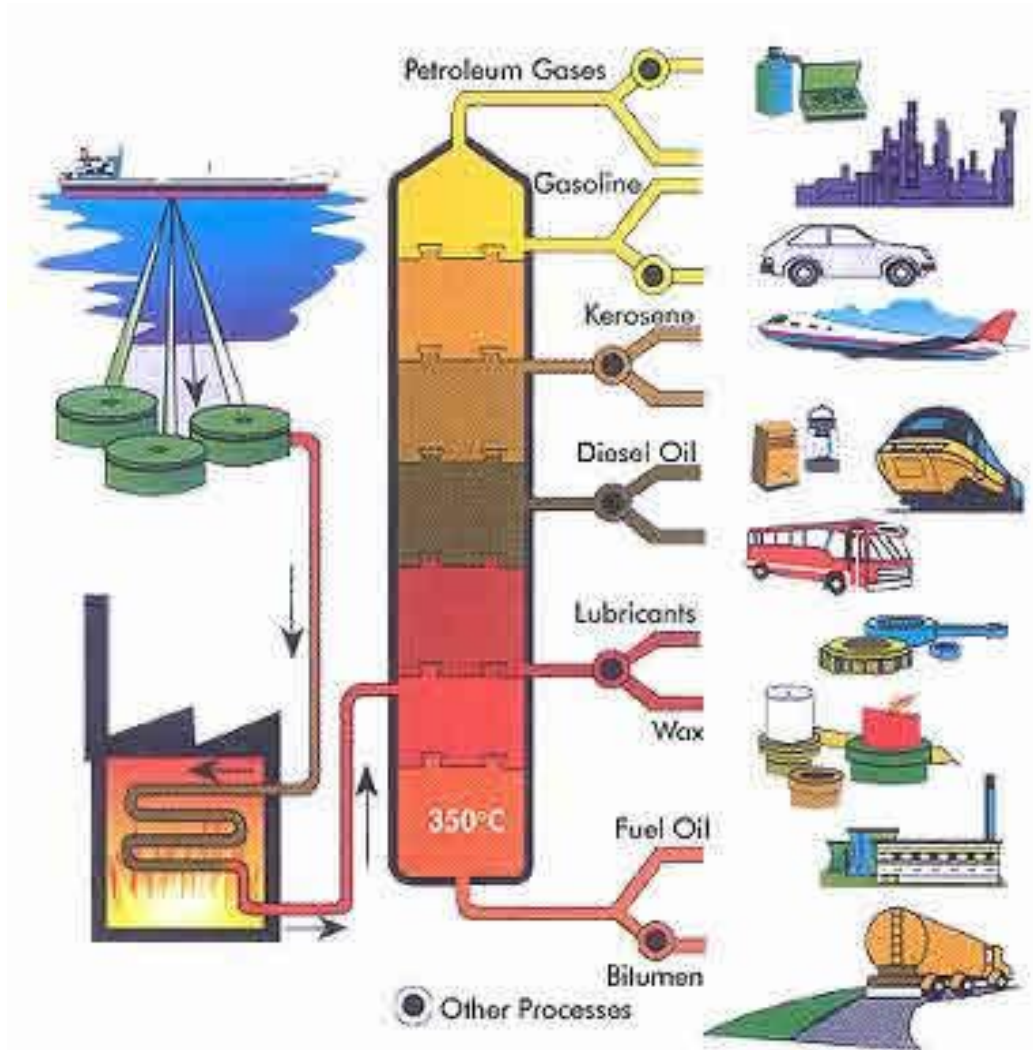
1. Topping o distillazione atmosferica

Il greggio è una miscela molto complessa di idrocarburi che non può essere impiegata direttamente. In particolare è necessaria la sua separazione in frazioni (o "tagli petroliferi") tramite l'operazione di distillazione *topping* (o "distillazione atmosferica").

La torre di frazionamento (o "colonna di distillazione") utilizzata nella distillazione *topping* è un' apparecchiatura chimica costituita da una torre cilindrica in acciaio (alta circa 50 m e larga 6,5 m), all'interno della quale, ad intervalli regolari, si trovano dei piatti orizzontali, che dividono la torre in vari "stadi". I piatti possono avere diverse geometrie e hanno lo scopo di porre in contatto le due correnti (liquida e gassosa) che si incontrano in corrispondenza di ogni piatto e hanno dei fori per consentire il passaggio delle varie frazioni da un piatto all'altro. La temperatura della torre è elevata alla base e va diminuendo con l'altezza.

Il petrolio, riscaldato fino alla temperatura di ebollizione, è inviato alla colonna di frazionamento. Sui piatti posti in cima alla torre si depositeranno gli idrocarburi più leggeri cioè a basso punto d'ebollizione, mentre sui piatti inferiori gli idrocarburi più pesanti ad alto punto di ebollizione. Al fondo si raccoglieranno i componenti più complessi che costituiscono il residuo della distillazione frazionata. Ad opportuni intervalli, dalla colonna escono dei condotti che convogliano ciascuna classe di idrocarburi all'esterno, pronti per subire le operazioni successive.

I prodotti che si ottengono dalla distillazione frazione a partire dalla cima della colonna sono: gas di raffineria, benzine, gasoli, oli pesanti, residuo. Gli idrocarburi ottenuti dalla prima distillazione devono subire ulteriori processi di raffinazione mentre il residuo di topping viene nuovamente distillato entro torri a bassa pressione, ed in questo modo si ottengono ancora keroseni, gasoli ed oli lubrificanti. I residui di questa seconda distillazione compongono i bitumi, impiegati nella produzione di asfalto.



2. Cracking

Il cracking è un processo attraverso il quale si trasformano gli alcani e tutti gli idrocarburi più pesanti in idrocarburi paraffinici leggeri e quindi più pregiati. È il processo adottato per la produzione di idrocarburi leggeri, quali le benzine, a partire da greggi medio-pesanti e pesanti, aumentando la quantità di benzina ottenibile dal petrolio greggio.

Il cracking prevede il riscaldamento in assenza di ossigeno e ad alte temperature degli alcani; in queste condizioni essi si frammentano; con la rottura dei legami chimici delle lunghe catene idrocarburiche si formano alcani ed alcheni più piccoli e più altamente ramificati.

La reazione di cracking si ottiene per via catalitica o termica (steam cracking): il risultato della reazione dipende fortemente dalle condizioni in cui avviene la reazione stessa, e dalla presenza o meno di catalizzatori.

3. Reforming

Nell'ambito dell'industria petrolchimica, il **reforming catalitico** è un processo utilizzato per aumentare il numero di ottani di una miscela idrocarburica.

Una parametro fondamentale dei carburanti è il loro numero di ottani, che deve essere elevato. Esso dipende dalla "complessità" delle molecole che costituiscono il carburante, ad esempio dalla presenza di ramificazioni della catena principale. Infatti *se il numero di ottani per un idrocarburo è basso il carburante tende a bruciare in maniera discontinua provocando piccole esplosioni all'interno del cilindro del motore. Invece se il numero di ottani del carburante è elevato il combustibile brucia in maniera più regolare senza provocare esplosioni.* Ad oggi i prodotti che vengono maggiormente ottenuti tramite reforming sono il benzene, il toluene e gli xileni.

Per tale motivo sono stati sviluppati dei "processi di reforming" (letteralmente: "riformatura"), che modificano la struttura delle molecole idrocarburiche aumentando il numero di ottani del carburante così ottenuto. Questi processi avvengono ad alta temperatura, in quanto le reazioni di reforming sono endotermiche, ed in presenza di catalizzatori a base di platino, in reattori "a letto fisso", una tipologia di reattori chimici utilizzati per lo svolgimento di reazioni catalizzate.

In un processo di reforming catalitico si possono verificare contemporaneamente isomerizzazione, deidrogenazione, deidrociclizzazione e idrocracking; tutti questi processi consentono di aumentare la percentuale di alcani ramificati e quindi il numero di ottano.



Impianto di reforming

Sistemi di controllo delle emissioni di fumi e di eventuali scarti di lavorazione

La lavorazione del petrolio, attraverso tutte le sue fasi, porta alla formazione di vapori e fumi. I vapori derivanti dal carico di benzine e petroli sono aspirati e convogliati in due tipi di impianti diversi in base al trattamento che devono subire:

- 1) un primo impianto si basa su un processo di adsorbimento con il quale i vapori rimangono intrappolati solo superficialmente con del carbone attivo e successivamente vengono desorbiti con lavaggio in corrente di benzina. Al termine di questo processo le emissioni nell'ambiente sono praticamente di quasi sola aria;
- 2) il secondo impianto di trattamento vapori è composto da due stadi. Nel primo stadio si ha l'assorbimento dei vapori mediante lavaggio con petrolio, mentre nel secondo stadio si ha un processo di adsorbimento basato su filtri a carbone attivo. Questo secondo impianto serve come riserva ed è utilizzato in caso di disservizio del precedente.

Per quanto riguarda i bitumi stradali e i bitumi modificati, i vapori sono estratti direttamente dai serbatoi di stoccaggio attraverso un sistema di aspirazione che determina nei serbatoi una minore pressione rispetto a quella atmosferica, grazie a degli appositi ventilatori. Le tubazioni convogliano i vapori verso un impianto di trattamento composto da una colonna di lavaggio, che preleva gran parte dei gas tramite l'assorbimento "in controcorrente" del gasolio.

Le emissioni derivanti dal carico di gasoli e oli combustibili non sono invece considerate in quanto sono molto limitate.

Nonostante questi sistemi di recupero di vapori e fumi, sono emesse comunque numerose tonnellate di gas dannosi nell'ambiente, prodotti durante i processi di raffinazione, in particolare dai forni di combustione durante il loro funzionamento.

Le emissioni atmosferiche maggiori sono di anidride solforosa (SO₂), ossidi di azoto (NO_x), anidride carbonica (CO₂), monossido di carbonio (CO) e polveri sottili (PTS).

Molti di questi composti sono nocivi per l'ambiente e di conseguenza anche per l'uomo: NO_x ad e SO₂ provocano piogge acide, la CO₂ è la principale responsabile dell'effetto serra.

Le emissioni di tutte queste sostanze sono monitorate costantemente e gli impianti sono aggiornati sempre più spesso con sistemi di abbattimento e altre migliorie, per ridurre l'impatto della raffineria sull'ambiente. Con il recepimento delle direttive conseguenti alla firma, da parte dell'Italia, del Protocollo di Kyoto, la Raffineria ha dovuto provvedere al monitoraggio specifico dei gas serra e alla limitazione delle loro emissioni: nel 2006 si è registrata la produzione di 470.000 tonnellate di CO₂ prodotte durante l'intero anno.

Le emissioni di SO₂ sono sempre più in calo grazie all'uso di oli combustibili a basso tenore di zolfo e grazie al processo di desolforazione usato: si è passati da un olio combustibile con il 2% di zolfo nel 2004 ad uno con l'1,07% nel 2006. La raffineria distribuisce inoltre lo zolfo recuperato processo di desolforazione ad aziende che lo utilizzano per la produzione di altre sostanze.

La lavorazione dei combustibili

La raffineria di Livorno è organizzata in modo da permettere la lavorazione degli oli combustibili e la produzione di oli lubrificanti. In altre raffinerie il residuo ad alto peso molecolare che si ottiene dalla distillazione del petrolio mediante il topping viene ulteriormente lavorato per aumentare il più possibile la resa delle benzine; a Livorno invece tale residuo viene mandato ad una ulteriore torre di distillazione, cioè il "vacuum", da cui si ottengono gli oli lubrificanti. I prodotti della raffineria sono quindi GPL, lanium, cherosene, basi lubrificanti, paraffine (cere), bitumi, olio combustibile (utilizzato come carburante per le navi).

Il petrolio è costituito da diverse percentuali di composti organici come gli alcani, gli alcheni e gli alchini. Il petrolio greggio si distingue in base alla percentuale di zolfo e in base ai gradi API, i quali indicano la viscosità e la pesantezza del petrolio: più i gradi API sono bassi più il petrolio è costituito da una grande quantità di composti ad alto peso molecolare. Da un petrolio ad alta gradazione API si ottengono prodotti molto leggeri e quindi la raffineria sarebbe sbilanciata verso la produzione di carburanti; se invece fosse utilizzato un tipo di petrolio pesante si otterrebbero più lubrificanti. Il petrolio lavorato in raffineria ha caratteristiche intermedie, (si parla di "medium"), perché si devono garantire sia la resa dei carburanti che dei lubrificanti.

Le tipologie di greggio che vengono maggiormente trattate alla raffineria di Livorno sono: Arabian Lite, Kipput, Kuwait, GPC (greggio russo). Nella colonna di distillazione c'è un gradiente di temperatura crescente dall'alto verso il basso. Nel punto più alto a pressione atmosferica si separano tutti i composti con temperature di ebollizione più basse, cioè quelle dei composti che possiedono 4 o 5 atomi di carbonio nella loro formula chimica. Man mano che si scende lungo la torre si ha la separazione dei composti "C6" (cherosene), poi il gasolio. Sul fondo si accumulano tutte le sostanze del residuo atmosferico che hanno un peso molecolare molto elevato e temperatura di ebollizione molto alta. Raggiungendo queste temperature si avrebbe la degradazione perché se gli idrocarburi riscaldati a temperature molto elevate possono dare luogo frequentemente al cracking.

Dalla colonna di frazionamento si ottengono quindi le benzine (Benzine Atmosferiche Leggere), il cherosene e il gasolio. Questi tre prodotti sono inviati agli impianti di idrodesolforazione, dove viene eliminato lo zolfo con l'utilizzo di idrogeno: le molecole di idrogeno separano lo zolfo legato agli idrocarburi formando idrogeno solforato o acido solfidrico (H₂S). Da questa lavorazione si ottengono il GPL, il propano ed il butano (ciclo dei composti leggeri).

Le benzine atmosferiche leggere sono inviate ad impianti dove subiscono un ciclo di "splitter", con reazioni di reforming che servono per aumentare il numero di ottani del combustibile. Per fare ciò bisogna fare in modo che le catene lineari degli idrocarburi evolvano in forme isomeriche o ciclizzate. Le due forme sono ottenute in due diversi impianti: il platformer, dove gli idrocarburi sono ciclizzati, e dal quale si ricava idrogeno, perché nel ciclizzare le molecole si rompono catene di carbone e si liberano atomi di idrogeno. L'idrogeno ottenuto dal platformer è utilizzato quindi dagli impianti di

desolforazione; se il platformer si guasta, si blocca tutto il processo di lavorazione. Successivamente si attua un processo di blending con l'MTBE (metil terz-butil etere).

Il cherosene è inviato all'impianto di idrodesolforazione, o utilizzato tal quale sotto forma di jet fuel cioè il combustibile degli aerei, ma può anche essere inviato in parte ad un'ulteriore colonna, quella di dearomatizzazione. Qui si eliminano il benzene ed altri prodotti aromatici dal cherosene e si ottiene un solvente organico chiamato "lanium", che è utilizzato per l'estrazione del petrolio dai pozzi petroliferi.

Il gasolio, che comprende i composti da C7 a C10, viene inviato alla desolforazione nei due impianti denominati HB2 e HB3. Da questi impianti sono prodotti due tipi di gasoli: quello per riscaldamento e quello per i motori termici. La differenza tra queste due tipologie di gasolio sta nella diversa quantità di zolfo che ognuno di essi contiene. Il gasolio non subisce altre lavorazioni dopo la desolforazione, ed è pronto per essere commercializzato.



Impianto di idrodesolforazione

I prodotti petroliferi sono stoccati in serbatoi a tetto fisso o a tetto galleggiante. Quest'ultimo tipo di copertura si utilizza per serbatoi che contengono sostanze facilmente infiammabili, come ad esempio le benzine: il tetto è a diretto contatto con la superficie del liquido in modo tale da evitare la provocazione e dispersione di vapori infiammabili.

Serbatoi di stoccaggio per il greggio



La lavorazione degli oli lubrificanti

Il residuo atmosferico del frazionamento è inviato ad una ulteriore colonna di distillazione, che lavora sottovuoto, chiamata "Vacuum". Riducendo la pressione si abbassa la temperatura di ebollizione: così si possono separare i composti a temperature più basse, senza che avvenga nuovamente il cracking. La struttura del Vacuum è pressoché la stessa della colonna di distillazione usata per il topping. Nel punto più alto della colonna si accumulano i gasoli ancora presenti nel residuo atmosferico; si ottiene quindi la separazione di tre frazioni, indicate A, B e C, dalle quali si ottengono le basi lubrificanti.

Anche i residui alla base del Vacuum sono utilizzabili per produrre ulteriori basi lubrificanti, ma devono essere separati dagli asfalteni. A tale scopo, questi residui sono inviati all'impianto PDA (Protein Deasfaltering Unit) dove si utilizza il propano come solvente; il propano ha un'alta affinità con gli asfalteni, che sono separati dalle sostanze oleose chiamate DAO (Deasphalting Oil). La soluzione propano - asfalteni è inviata ad un impianto di recupero, dove si ricicla il propano e si isolano gli asfalteni, che potranno poi essere utilizzati nella composizione dei bitumi stradali.

Le basi lubrificanti si distinguono per due proprietà: la viscosità e l'indice di viscosità. La viscosità dipende molto dalla temperatura; se quest'ultima si alza la viscosità si abbassa e viceversa. L'indice di viscosità esprime come la viscosità è influenzata dalla temperatura. Se l'indice di viscosità è elevato significa che per grandi variazioni di temperatura la viscosità varia poco, mentre, al contrario, con un indice di viscosità basso piccole variazioni di temperatura determinano consistenti variazioni di viscosità.

Per un buon olio lubrificante, l'indice di viscosità deve essere elevato; i composti aromatici, ottimi come combustibili, determinano invece un basso indice di viscosità quando sono presenti negli oli lubrificanti, e perciò vanno eliminati. Questo processo avviene separatamente per le frazioni A B e C nell'impianto a furfurolo, dove si usa questo tipo di prodotto come solvente, il furfurolo, che è affine ai composti aromatici. Il furfurolo, convogliato dal basso, separa i composti aromatici dagli oli. I prodotti residuali sono poi utilizzati per comporre i bitumi stradali insieme agli asfalteni e agli RVC.

Una ulteriore lavorazione effettuata negli impianti MEC1 e MEC2 sulle basi oleose, è necessaria per eliminare le paraffine, gli idrocarburi pesanti con catena lineare, che solidificano alla temperatura ambiente: se rimangono nell'olio quindi ne compromettono la funzione lubrificante.

Per eliminare le paraffine si utilizza il solvente metiletilchetone (MEC); la frazione precedentemente dearomatizzata è raffreddata e durante il raffreddamento si introduce il solvente in modo da far coagulare la paraffina. Oltre al MEC si aggiunge anche il toluolo, che serve per mantenere in sospensione l'olio, che altrimenti resterebbe intrappolato fra MEC e paraffina. La miscela MEC-toluolo è inviata a dei filtri dove la paraffina si addensa e dai quali è successivamente recuperata e venduta per la produzione delle cere. Sia l'olio che la paraffina sono inviati agli impianti HF2 (hidrofinishing) e HF3, che servono per la loro stabilizzazione mediante idrogenazione.

(Margherita Mucci, Gioele De Stefano, Leonardo Scannerini, classe 3^a CHA, A.S. 2017-18)